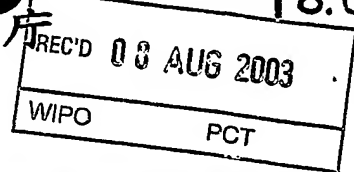


Rec'd

PCT/PTO

27 JAN 2005

日本国特許
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出願年月日

Date of Application:

2002年 8月30日

出願番号

Application Number:

特願2002-253218

[ST.10/C]:

[JP2002-253218]

出願人

Applicant(s):

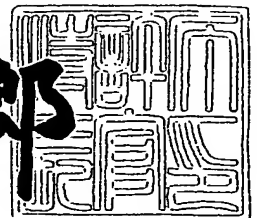
住友化学工業株式会社

PRIORITY
DOCUMENTSUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2003年 6月 4日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

太田信一郎



出証番号 出証特2003-3043345

【書類名】 特許願

【整理番号】 P154769

【提出日】 平成14年 8月30日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C08G 59/32

【発明者】

 【住所又は居所】 大阪市此花区春日出中3丁目1番98号 住友化学工業株式会社内

 【氏名】 森 俊樹

【発明者】

 【住所又は居所】 大阪市此花区春日出中3丁目1番98号 住友化学工業株式会社内

 【氏名】 藤木 徹

【特許出願人】

 【識別番号】 000002093

 【氏名又は名称】 住友化学工業株式会社

【代理人】

 【識別番号】 100093285

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 久保山 隆

 【電話番号】 06-6220-3405

【選任した代理人】

 【識別番号】 100094477

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 神野 直美

 【電話番号】 06-6220-3405

【選任した代理人】

 【識別番号】 100113000

 【弁理士】

【氏名又は名称】 中山 亨

【電話番号】 06-6220-3405

【選任した代理人】

【識別番号】 100119471

【弁理士】

【氏名又は名称】 榎本 雅之

【電話番号】 06-6220-3405

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 010238

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0109029

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 熱硬化性樹脂組成物、並びに、該組成物からなる接着性フィルム

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

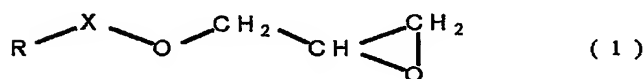
下記 (A) および (B) 成分を含有することを特徴とする熱硬化性樹脂組成物

(A) : アミノ酸

(B) : 下記 (b₁) と (b₂) とを重合して得られるエポキシ基含有エチレン系共重合体

(b₁) エチレン及び／又はプロピレン

(b₂) 下記一般式 (1) で表される単量体



(式中、R は二重結合を有する炭素数 2 ～ 18 の炭化水素基を表し、該炭化水素基には、ハロゲン原子、水酸基、カルボキシル基が置換していてもよい。X は単結合又はカルボニル基を表す。)

【請求項 2】

(B) 成分が、(b₁) と (b₂) と下記 (b₃) とを重合して得られる共重合体であることを特徴とする請求項 1 に記載の熱硬化性樹脂組成物。

(b₃) : エチレンと共重合可能な官能基を有し、エポキシ基と反応し得る官能基を有しない単量体であって、(b₁) 及び (b₂) とは異なる単量体

【請求項 3】

(B) 成分を構成するすべての単量体単位の合計 100 重量部に対して、(b₂) 成分に相当する単量体単位の含有量が 1 ～ 30 重量部であることを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載の熱硬化性樹脂組成物。

【請求項 4】

(B) 成分の重合体の合計 100 重量部に対し、(b₁) 成分に由来する構造単位の含有量が 30 ～ 99 重量部であることを特徴とする請求項 1 ～ 3 のいずれ

かに記載の熱硬化性樹脂組成物。

【請求項 5】

(A) 成分および (B) 成分の重量比率が、 $(A) / (B) = 0.1 / 99.9 \sim 10 / 90$ であることを特徴とする請求項 1～4 のいずれかに記載の熱硬化性樹脂組成物。

【請求項 6】

(A) 成分と (B) 成分とを溶融混練することを特徴とする請求項 1～5 のいずれかに記載の熱硬化性樹脂組成物。

【請求項 7】

さらに、酸化防止剤 (C) を含有することを特徴とする請求項 1～6 のいずれかに記載の熱硬化性樹脂組成物。

【請求項 8】

(C) 成分が、フェノール系酸化防止剤、リン系酸化防止剤、イオウ系酸化防止剤から選ばれる少なくとも一種の酸化防止剤であることを特徴とする請求項 7 に記載の熱硬化性樹脂組成物。

【請求項 9】

請求項 1～8 のいずれかに記載の熱硬化性樹脂組成物を押出成形してなることを特徴とする接着性フィルム。

【請求項 10】

請求項 9 に記載の接着性フィルムの片面または両面に支持基材を積層してなることを特徴とする接着性フィルム。

【請求項 11】

請求項 9 又は 10 に記載の接着性フィルムを、さらに電子線で照射してなることを特徴とする接着性フィルム。

【請求項 12】

請求項 9～11 のいずれかに記載の接着性フィルムと被着体とを積層し、熱硬化してなる積層体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、アミノ酸とエポキシ基含有エチレン系共重合体とからなる熱硬化性樹脂組成物；該組成物を押出成形してなる接着性フィルム；接着性フィルムをさらに電子線で照射してなる接着性フィルム；接着性フィルムと被着体とを積層し、熱硬化してなる積層体に関する。

【0002】

【従来の技術】

近年、電気・電子部品の分野では、軽薄、短小化が進められており、半導体封止材料、太陽電池やEL（エレクトロルミネセンス）ランプなどの電子部品封止材料、集積回路／基板間のダイボンディングシート、基板間の層間絶縁層などの電気・電子部品用接着剤としては、ハンダ等に対する耐熱性（以下、ハンダ耐熱性という）に加え、低弾性率、薄膜化が求められている。そして、電気・電子部品の製造工程を簡略化するために、接着剤の硬化前の形態としては、ドライフィルム状であることが求められている。

一方、カルボン酸無水物、イミダゾール類及びエポキシ基含有エチレン共重合体を含む樹脂組成物を有機溶剤に溶解したのち塗工し、溶剤を乾燥せしめることにより、ドライフィルム状の接着剤（接着性フィルム）を得られることが、特開2001-240838号公報に開示されている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、有機溶剤に溶解、塗工及び乾燥の工程を経由することがなくとも、直接、ドライフィルム状に成形し得る熱硬化性樹脂組成物；該組成物を押出成形してなる接着性フィルム；並びに、得られた接着性フィルムと電子・電気部品などの被着体とを接着してなる、接着性及びハンダ耐熱性に優れた積層体を提供することである。

【0004】

【課題を解決するための手段】

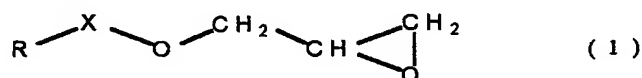
本発明は、下記（A）および（B）成分を含有することを特徴とする熱硬化性樹脂組成物；

(A) : アミノ酸

(B) : 下記 (b_1) と (b_2) とを重合して得られるエポキシ基含有エチレン系共重合体

(b_1) エチレン及び／又はプロピレン

(b_2) 下記一般式 (1) で表される単量体



(式中、Rは二重結合を有する炭素数2～18の炭化水素基を表し、該炭化水素基には、ハロゲン原子、水酸基、カルボキシル基が置換していてもよい。Xは単結合又はカルボニル基を表す。)

【0005】

該組成物を押出成形してなる接着性フィルム；接着性フィルムをさらに電子線で照射してなる接着性フィルム；接着性フィルムと被着体とを積層し、熱硬化してなる積層体である。

【0006】

【発明の実施の形態】

本発明で用いられる (A) 成分はアミノ酸であり、具体的には、アミノ酢酸、D-アラニン、L-アラニン、DL-アラニン、 β -アラニン、L-2-アミノアジピン酸、L- α -アミノアジピン酸、o-アミノ安息香酸、m-アミノ安息香酸、p-アミノ安息香酸、D-(-)-2-アミノ酪酸、DL-2-アミノ酪酸、L-(+)-2-アミノ酪酸、4-アミノ酪酸、2-アミノイソ酪酸、DL-3-アミノイソ酪酸、アミノ吉草酸、DL- α -アミノカプリル酸、 ω -アミノカプリル酸、1-アミノシクロブタンカルボン酸、1-アミノ-1-シクロヘキサンカルボン酸、2-アミノ-1-シクロヘキサンカルボン酸、2-アミノ-4-シクロヘキセン-1-カルボン酸、1-アミノ-1-シクロペンタンカルボン酸、2-アミノ-1-シクロペンタンカルボン酸、1-アミノ-1-シクロプロパンカルボン酸、DL-2-アミノヘキサン酸、6-アミノヘキサン酸、DL-1-アミノインダン-1-カルボン酸、2-アミノイソ酪酸、5-アミノイソフタル酸、2-アミノ-3-メチル安息香酸、2-アミノ-4-メチル安息香酸

、2-アミノ-5-メチル安息香酸、2-アミノ-6-メチル安息香酸、4-アミノ-3-メチル安息香酸、2-アミノ-2-メチルブタンジオン酸、2-アミノ-2-メチルブタン酸、2-アミノ-4-メチルペンタンジオン酸、3-アミノ-4-メチルペンタン酸、2-アミノ-2-メチル-3-フェニルプロパン酸、2-アミノペンタン酸、p-アミノフェニル酢酸、 α -アミノフェニル酢酸、2-アミノ-4-フェニル酪酸、3-アミノ-3-フェニルプロピオン酸、11-アミノウンデカン酸、12-アミノドデカン酸等が挙げられる。

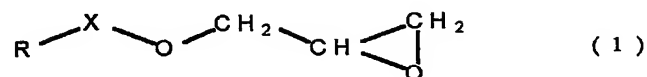
【0007】

中でもアミノ酢酸、 β -アラニン、4-アミノ酪酸、アミノ吉草酸、6-アミノヘキサン酸、11-アミノウンデカン酸、12-アミノドデカン酸が好ましく、とりわけ、12-アミノドデカン酸が好ましい。

アミノ酸として、「K-37Y」（ピー・ティ・アイ・ジャパン（株）製）などの市販のアミノ酸をそのまま使用してもよい。

【0008】

本発明に用いられる（B）成分とは、エチレン及び／又はプロピレンの（ b_1 ）と、下記一般式（1）



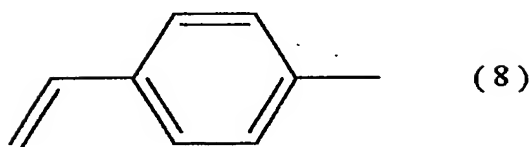
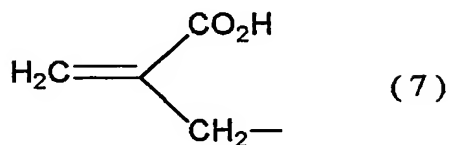
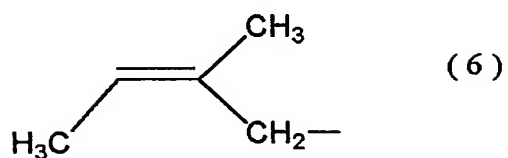
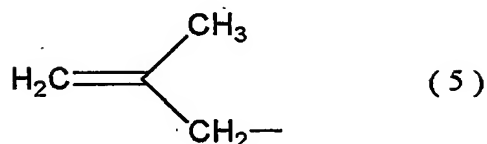
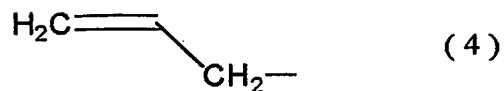
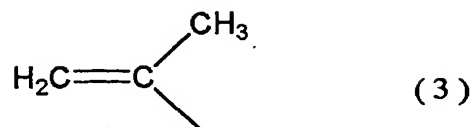
（式中、Rは脂肪族炭素-炭素二重結合を有する炭素数2～18の炭化水素基を表し、該炭化水素基には、ハロゲン原子、水酸基、カルボキシル基が置換していてもよい。Xは単結合またはカルボニル基を表す。）

で表される単量体（ b_2 ）とを重合して得られるエポキシ基含有エチレン系共重合体である。

中でも、（ b_1 ）としては、エチレンが好ましい。

【0009】

ここで、一般式（1）に記載されているRとしては、例えば、下記式（2）～（8）などの置換基が挙げられる。



【 0 0 1 0 】

また、一般式 (1) に記載されている X は、一般式 (1) 中の酸素原子と置換基 R が直接結合した単結合や、カルボニル基を表す。

(b₂) を具体的に例示すれば、アリルグリシジルエーテル、2-メチルアリルグリシジルエーテル、及びスチレン-p-グリシジルエーテル等の不飽和グリシジルエーテルならびにグリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレート及びイ

タコン酸グリシジルエステル等の不飽和グリシジルエステル等が挙げられる。

【0011】

(B) 成分における、 (b_2) に由来する構造単位の含有量としては、(B) 成分のエポキシ基含有エチレン系共重合体 100 重量部に対し、通常、 (b_2) 単位が 1～30 重量部程度である。 (b_2) 単位が 1 重量部以上であると、得られる接着性フィルムの接着性が向上する傾向にあることから好ましく、30 重量部以下であると、接着性フィルムの機械的強度が向上する傾向にあることから好ましい。

また、(B) 成分における (b_1) に由来する構造単位の含有量としては、(B) 成分のエポキシ基含有エチレン系共重合体 100 重量部に対し、 (b_1) 単位が 30～99 重量部程度であることが好ましい。

【0012】

(B) 成分には、 (b_1) 及び (b_2) に加えて、 (b_1) 及び (b_2) とは異なる単量体であって、ビニル基、アルキレン基などのエチレンと共重合可能な官能基を有する単量体（以下、 (b_3) という）を重合させてもよい。尚、 (b_3) には、カルボキシル基 ($-\text{COOH}$) や酸無水物基 ($-\text{CO}-\text{O}-\text{CO}-$) などのエポキシ基と反応し得る官能基を含有してはならないが、エステル基はエポキシ基と反応しないことから含有していてもよい。

【0013】

(b_3) の具体例としては、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸 *n*-プロピル、アクリル酸イソプロピル、アクリル酸 *n*-ブチル、アクリル酸 *t*-ブチル、アクリル酸イソブチル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸 *n*-プロピル、メタクリル酸イソプロピル、メタクリル酸 *n*-ブチル、メタクリル酸 *t*-ブチル及びメタクリル酸イソブチル等の炭素数が 3～8 程度のアルキル基を有する α , β -不飽和カルボン酸アルキルエステル；酢酸ビニル、酪酸ビニル、プロピオン酸ビニル、ピバリン酸ビニル、ラウリン酸ビニル、イソノナン酸ビニル、パーサチック酸ビニル等の炭素数 2～8 程度のカルボン酸を有するビニルエステル；1-ブテン、イソブテンなどの炭素数 4～20 程度の α -オレフィン；ブタジエン、イソプレン、シクロペンタジエンなどのジエン

化合物；塩化ビニル、スチレン、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、アクリルアミド、メタクリルアミドなどのビニル化合物などが挙げられる。

(b_3) としては、中でも、酢酸ビニル、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸 n -ブチル、メタクリル酸メチルが好適である。

【 0 0 1 4 】

(B) 成分における (b_3) に由来する構造単位の含有量としては、(B) 成分のエポキシ基含有エチレン系共重合体 100 重量部に対して、通常、0～70 重量部程度であり、中でも、5～60 重量部程度が好ましい。この含有量が、70 重量部以下であると、高圧ラジカル法等により (B) 成分を容易に製造し得る傾向にあることから好ましい。

【 0 0 1 5 】

本発明における (B) 成分は、ブロック共重合体、グラフト共重合体、ランダム共重合体、交互共重合体のいずれであってもよく、例えば、特許第 2 6 3 2 9 8 0 号公報記載のプロピレン・エチレンブロック共重合体に (b_2) 成分をグラフトさせた共重合体、特許第 2 6 0 0 2 4 8 号公報記載のエチレン・エポキシ基含有モノマー共重合体に α , β -不飽和カルボン酸エステルをグラフトさせた共重合体等が挙げられる。

【 0 0 1 6 】

本発明における (B) 成分の製造方法としては、例えば、原料となる単量体を、エチレン及びラジカル発生剤の存在下に、500～4000 気圧程度、100～300℃程度、適当な溶媒や連鎖移動剤の存在下又は不存在下に共重合させる方法；ポリエチレン系樹脂に (b_2) などの原料となる単量体をラジカル発生剤とともに混合し、押出機中で熔融グラフト共重合させる方法などが挙げられる。ここで、ポリエチレン系樹脂とは、(b_1) の単独重合体、あるいは (b_3) と (b_1) とからなる共重合体などである。

【 0 0 1 7 】

本発明の (B) 成分としては、JIS K7210 に準拠して測定した MFR (メルトフローレート) が、通常、190℃、2.16 kg 荷重で 30～1000 g/10 分程度であり、とりわけ 50～500 g/10 分程度であることが好ましい。MF

R が 3 0 以上の場合には得られる熱硬化性樹脂組成物の流動性が向上し、被着体の表面に凹凸部があってもそれを容易に埋め込む傾向にあることから好ましい。また、1 0 0 0 以下の場合には、得られる熱硬化性樹脂組成物のハンダ耐熱性が向上する傾向にあることから好ましい。

【 0 0 1 8 】

(B) 成分として、例えば、「ボンドファースト (登録商標)」シリーズ (住友化学工業 (株) 製)、「レクスパール R A」シリーズ (日本ポリオレフィン (株) 製) などの市販品を使用することができる。

【 0 0 1 9 】

本発明の熱硬化性樹脂組成物は、(A) 成分と (B) 成分を混合してなるものであり、該熱硬化性樹脂組成物は、容易に溶融混練できることから、通常、(A) 成分と (B) 成分とが相溶している。

熱硬化性樹脂組成物における (A) 成分及び (B) 成分の重量比率としては、通常、(B) 成分 1 0 0 重量部に対して (A) 成分が 0. 1 ~ 1 0 重量部程度である。(A) 成分が 0. 1 重量部以上ではハンダ耐熱性が向上することから好ましく、1 0 重量部以下では接着性が向上することから好ましい。

また、熱硬化性樹脂組成物には、(A) および (B) 成分の硬化反応を促進させるため、アミン系、イミダゾール系、リン系などのエポキシ樹脂の硬化促進剤を含有させてもよい。

【 0 0 2 0 】

本発明の熱硬化性樹脂組成物には、(B) 成分とは異なるエポキシ樹脂を含有させてもよいが、その含有量は、(A)、(B) 及び該エポキシ樹脂の合計 1 0 0 重量部に対し、1 0 重量部以下、好ましくは 1 重量部以下含有させてもよい。とりわけ、該エポキシ樹脂を実質的に含有しない熱硬化性樹脂組成物が好ましい。

ここで、(B) 成分とは異なるエポキシ樹脂とは、分子内に少なくとも 2 個のエポキシ基を有するエポキシ樹脂であり、具体的には、脂肪族エポキシ樹脂、脂環式エポキシ樹脂、芳香族エポキシ樹脂などが挙げられる。

【 0 0 2 1 】

本発明の熱硬化性樹脂組成物は（Ａ）成分、（Ｂ）成分に加えて、さらに酸化防止剤（Ｃ）を含有させることにより、該組成物をフィルム化した際に、「フッシュアイ」と呼ばれる不均一な異物の発生を抑制したり、該組成物及び該組成物から得られる接着性フィルムの保管安定性が向上する傾向にあることから好ましい。

本発明における（Ｃ）成分としては、例えば、フェノール系酸化防止剤、リン系酸化防止剤、イオウ系酸化防止剤、アミン系酸化防止剤等が挙げられる。酸化防止剤として２種類以上の酸化防止剤を組み合わせ使用してもよく、とりわけ、ゲル防止効果及び着色の観点からフェノール系酸化防止剤、リン系酸化防止剤及びイオウ系酸化防止剤のいずれも使用することが好適である。

【 0 0 2 2 】

フェノール系酸化防止剤としては、例えば、２，６－ジ－ｔ－ブチル－４－メチルフェノール、２，６－ジ－ｔ－ブチル－４－エチルフェノール、２，６－ジシクロヘキシル－４－メチルフェノール、２，６－ジ－ｔ－アミル－４－メチルフェノール、２，６－ジ－ｔ－オクチル－４－ｎ－プロピルフェノール、２，６－ジシクロヘキシル－４－ｎ－オクチルフェノール、２－イソプロピル－４－メチル－６－ｔ－ブチルフェノール、２－ｔ－ブチル－２－エチル－６－ｔ－オクチルフェノール、２－イソブチル－４－エチル－６－ｔ－ヘキシルフェノール、２－シクロヘキシル－４－ｎ－ブチル－６－イソプロピルフェノール、ｄｌ－α－トコフェロール、ｔ－ブチルヒドロキノン、２，２’－メチレンビス（４－メチル－６－ｔ－ブチルフェノール）、４，４’－ブチリデンビス（３－メチル－６－ｔ－ブチルフェノール）、４，４’－チオビス（３－メチル－６－ｔ－ブチルフェノール）、２，２’－チオビス（４－メチル－６－ｔ－ブチルフェノール）、４，４’－メチレンビス（２，６－ジ－ｔ－ブチルフェノール）、２，２’－メチレンビス〔６－（１－メチルシクロヘキシル）－ｐ－クレゾール〕、２，２’－エチリデンビス（４，６－ジ－ｔ－ブチルフェノール）、

【 0 0 2 3 】

２，２’－ブチリデンビス（２－ｔ－ブチル－４－メチルフェノール）、２－ｔ－ブチル－６－（３－ｔ－ブチル－２－ヒドロキシ－５－メチルベンジル）－４

-メチルフェニルアクリレート、2-[1-(2-ヒドロキシ-3, 5-ジ-
 -ペンチルフェニル)エチル]-4, 6-ジ- α -ペンチルフェニルアクリレ-
 ト、1, 1, 3-トリス(2-メチル-4-ヒドロキシ-5- α -ブチルフェニル)
 ブタン、トリエチレングリコールビス[3-(3- α -ブチル-5-メチル-
 4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、1, 6-ヘキサンジオールビス
 [3-(3, 5-ジ- α -ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]
 、2, 2-チオジエチレンビス[3-(3, 5-ジ- α -ブチル-4-ヒドロキ-
 シフェニル)プロピオネート]、N, N'-ヘキサメチレンビス(3, 5-ジ-
 α -ブチル-4-ヒドロキシ-ヒドロシンナミド)、3, 5-ジ- α -ブチル-
 4-ヒドロキシベンジルホスホネートジエチルエステル、トリス(2, 6-ジメ-
 チル-3-ヒドロキシ-4- α -ブチルベンジル)イソシアヌレート、トリス(3,
 5-ジ- α -ブチル-4-ヒドロキシベンジル)イソシアヌレート、トリス
 [(3, 5-ジ- α -ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオニルオキシエ-
 チル]イソシアヌレート、

【0024】

トリス(4- α -ブチル-2, 6-ジメチル-3-ヒドロキシベンジル)イソシ-
 アヌレート、2, 4-ビス(n-オクチルチオ)-6-(4-ヒドロキシ-3,
 5-ジ- α -ブチルアニリノ)-1, 3, 5-トリアジン、テトラキス[メチレ-
 ン-3-(3, 5-ジ- α -ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]
 メタン、2, 2'-メチレンビス(4-メチル-6- α -ブチルフェノール)
 テレフタレート、1, 3, 5-トリメチル-2, 4, 6-トリス(3, 5-ジ-
 α -ブチル-4-ヒドロキシベンジル)ベンゼン、3, 9-ビス[1, 1-ジメ-
 チル-2-(β -(3- α -ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)プロ-
 ピオニルオキシ)エチル]-2, 4, 8, 10-テトラオキサスピロ[5, 5]
]ウンデカン、2, 2-ビス[4-(2-(3, 5-ジ- α -ブチル-4-ヒド-
 ロキシヒドロシンナモイルオキシ))エトキシフェニル]プロパン、 β -(3,
 5-ジ- α -ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオン酸ステアリルエステ-
 ルなどが挙げられる。

【0025】

これらの中では、 β -(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオン酸ステアリルエステル、テトラキス[メチレン-3-(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]メタン、トリス(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)イソシアヌレート、1, 3, 5-トリメチル-2, 4, 6-トリス(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)ベンゼン、*d*1- α -トコフェロール、トリス(2, 6-ジメチル-3-ヒドロキシ-4-*t*-ブチルベンジル)イソシアヌレート、トリス[(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオニルオキシエチル]イソシアヌレート、3, 9-ビス[1, 1-ジメチル-2-(β -(3-*t*-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)プロピオニルオキシ)エチル]-2, 4, 8, 10-テトラオキサスピロ[5, 5]ウンデカンが好ましい。

【0026】

フェノール系酸化防止剤として、市販品のフェノール系酸化防止剤を使用してもよく、例えばイルガノックス1010 (Irganox 1010、チバ・スペシャルティー・ケミカルズ製)、イルガノックス1076 (Irganox 1076、チバ・スペシャルティー・ケミカルズ製)、イルガノックス1330 (Irganox 1330、チバ・スペシャルティー・ケミカルズ製)、イルガノックス3114 (Irganox 3114、チバ・スペシャルティー・ケミカルズ製)、イルガノックス3125 (Irganox 3125、チバ・スペシャルティー・ケミカルズ製)、スミライザーBHT (Sumilizer BHT、住友化学製)、シアノックス1790 (Cyanox 1790、サイテック製)、スミライザーGA-80 (Sumilizer GA-80、住友化学製)、ビタミンE (エーザイ製)などが挙げられる。

【0027】

フェノール系酸化防止剤として、2種類以上のフェノール系酸化防止剤を使用してもよい。

本発明の組成物におけるフェノール系酸化防止剤の配合量は、成分(A)100重量部に対し、通常、0.005~2重量部程度、好ましくは0.01~1重量部程度、さらに好ましくは0.05~0.5重量部程度である。

【0028】

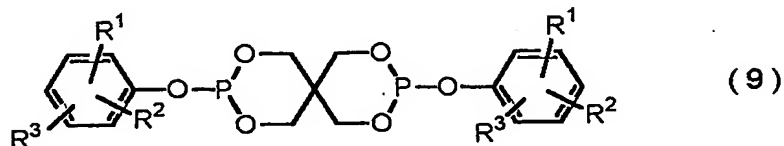
リン系酸化防止剤としては、例えばトリオクチルホスファイト、トリラウリルホスファイト、トリデシルホスファイト、(オクチル)ジフェニルホスファイト、トリス(2,4-ジ-*t*-ブチルフェニル)ホスファイト、トリフェニルホスファイト、トリス(ブトキシエチル)ホスファイト、トリス(ノニルフェニル)ホスファイト、ジステアシルペンタエリスリトールジホスファイト、テトラ(トリデシル)-1,1,3-トリス(2-メチル-5-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)ブタンジホスファイト、テトラ(C₁₂~C₁₅混合アルキル)-4,4'-イソプロピリデンジフェニルジホスファイト、テトラ(トリデシル)-4,4'-ブチリデンビス(3-メチル-6-*t*-ブチルフェノール)ジホスファイト、トリス(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)ホスファイト、トリス(モノ・ジ混合ノニルフェニル)ホスファイト、

【0029】

水素化-4,4'-イソプロピリデンジフェノールポリホスファイト、ビス(オクチルフェニル)ビス[4,4'-ブチリデンビス(3-メチル-6-*t*-ブチルフェノール)]-1,6-ヘキサンジオールジホスファイト、フェニル(4,4'-イソプロピリデンジフェノール)ペンタエリスリトールジホスファイト、ジステアシルペンタエリスリトールジホスファイト、トリス[4,4'-イソプロピリデンビス(2-*t*-ブチルフェノール)]ホスファイト、ジ(イソデシル)フェニルホスファイト、4,4'-イソプロピリデンビス(2-*t*-ブチルフェノール)ビス(ノニルフェニル)ホスファイト、9,10-ジヒドロ-9-オキサ-10-ホスファフェナンスレン-10-オキサイド、ビス(2,4-ジ-*t*-ブチル-6-メチルフェニル)エチルホスファイト、2-[{2,4,8,10-テトラ-*t*-ブチルジベンズ[d,f][1.3.2]-ジオキサホスフェピン-6-イル}オキシ]-N,N-ビス{2-[{2,4,8,10-テトラ-*t*-ブチルジベンズ[d,f][1.3.2]-ジオキサホスフェピン-6-イル}オキシ]エチル}エタンアミン、6-[3-(3-*t*-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)プロポキシ]-2,4,8,10-テトラ-*t*-ブチルジベンズ[d,f][1.3.2]-ジオキサホスフェピンなどが挙げられる。

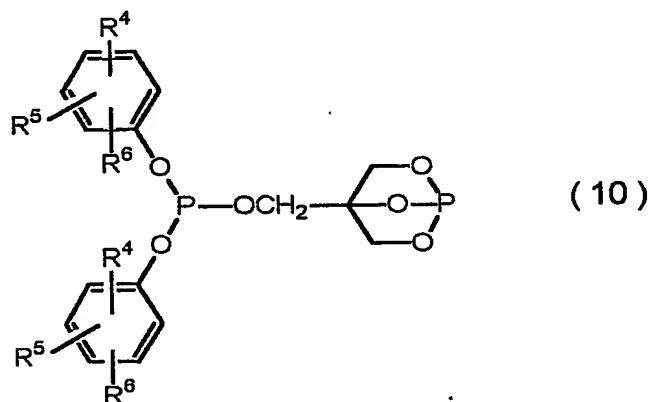
【0030】

また、ビス(ジアルキルフェニル)ペンタエリスリトールジホスファイトエステルとしては、下記一般式(9)



(式中、 R^1 、 R^2 、および R^3 は、それぞれ独立に、水素原子又は炭素数1～9程度のアルキル基等を表す。)

で示されるスピロ型、または、下記一般式(10)



(式中、 R^4 、 R^5 、および R^6 は、それぞれ独立に、水素原子又は炭素数1～9程度のアルキル基等を表す。)

で示されるケージ形のものなどが挙げられる。

このようなホスファイトエステルは、通常、一般式(9)と(10)の混合物が使用される。

【0031】

ここで、 $R^1 \sim R^6$ がアルキル基の場合、分枝のあるアルキル基が好ましく、中でも t -ブチル基が好適である。

また、フェニル基における $R^1 \sim R^6$ の置換位置は、2, 4, 6位が好ましい。

【0032】

ホスファイトエステルの具体例としては、ビス(2, 4-ジ- t -ブチルフェニル)ペンタエリスリトールジホスファイト、ビス(2, 6-ジ- t -ブチル-

4-メチルフェニル)ペンタエリスリトールジホスファイト、ビス(ノニルフェニル)ペンタエリスリトールジホスファイト等が挙げられ、また、炭素とリンとが直接結合した構造を持つホスフォナイトとしては、例えば、テトラキス(2, 4-ジ-tert-ブチルフェニル)-4, 4'-ビフェニレンジホスフォナイトなどの化合物が挙げられる。

【0033】

リン系酸化防止剤として、市販品を使用することもでき、例えばイルガフオス168(Irgafos 168、チバ・スペシャルティ・ケミカルズ製)、イルガフオス12(Irgafos 12、チバ・スペシャルティ・ケミカルズ製)、イルガフオス38(Irgafos 38、チバ・スペシャルティ・ケミカルズ製)、アデカスタブ329K(ADK STAB 329K、旭電化製)、アデカスタブPEP36(ADK STAB PEP36、旭電化製)、アデカスタブPEP-8(ADK STAB PEP-8、旭電化製)、Sandstab P-E PQ(クラリアント製)、ウェストン618(Weston 618、GE製)、ウェストン619G(Weston 619G、GE製)、ウルトラノックス626(Ultrinox 626、GE製)、スミライザーGP(Sumilizer GP、住友化学製)などが挙げられる。

【0034】

リン系酸化防止剤として、2種類以上のリン系酸化防止剤を使用してもよい。

本発明の組成物におけるリン系酸化防止剤の配合量は、成分(A)100重量部に対して、通常、0.005~2重量部、好ましくは0.01~1重量部、さらに好ましくは0.05~0.5重量部である。

【0035】

リン系酸化防止剤の中では、トリス(2, 4-ジ-tert-ブチルフェニル)ホスファイト、テトラキス(2, 4-ジ-tert-ブチルフェニル)-4, 4'-ビフェニレンジホスフォナイト、ジステアリルペンタエリスリトールジホスファイト、ビス(2, 4-ジ-tert-ブチルフェニル)ペンタエリスリトールジホスファイト、2-[{2, 4, 8, 10-テトラ-tert-ブチルジベンズ[d, f] [1. 3. 2]-ジオキサホスフェピン-6-イル} オキシ]-N, N-ビス[2-[{2, 4, 8, 10-テトラ-tert-ブチルジベンズ[d, f] [1. 3. 2]-ジ

オキサホスフェピン-6-イル} オキシ] エチル] エタンアミン、6-[3-(3-*t*-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル) プロポキシ]-2, 4, 8, 10-テトラ-*t*-ブチルジベンズ[d, f] [1. 3. 2]-ジオキサホスフェピンが好ましい。

【0036】

イオウ系酸化防止剤としては、例えば、ジラウリル-、ジミリスチル-、ジステアリル-などのジアルキルチオジプロピオネートおよびブチル-、オクチル-、ラウリル-、ステアリル-などのアルキルチオプロピオン酸の多価アルコール（例えばグリセリン、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、トリスヒドロキシエチルイソシアヌレート）のエステル（例えばペンタエリスリルテトラキス-3-ラウリルチオプロピオネート）などが挙げられる。

【0037】

さらに具体的には、ジラウリルチオジプロピオネート、ジミリスチルチオジプロピオネート、ジステアリルチオジプロピオネート、ラウリルステアリルチオジプロピオネート、ジステアリルチオジブチレート、などが挙げられる。これらの中では、ペンタエリスリルテトラキス-3-ラウリルチオプロピオネートが好ましい。

【0038】

イオウ系酸化防止剤としては、例えば、スミライザーTPS (Sumilizer TPS、住友化学製)、スミライザーTPL-R (Sumilizer TPL-R、住友化学製)、スミライザーTPM (Sumilizer TPM、住友化学製)、スミライザーTP-D (Sumilizer TP-D、住友化学製) などが挙げられる。

イオウ系酸化防止剤として、2種類以上のイオウ系酸化防止剤を使用してもよい。

本発明の組成物におけるイオウ系酸化防止剤の配合量は、成分(A) 100重量部に対して0.005～2重量部程度、好ましくは0.01～1重量部程度、さらに好ましくは0.05～0.5重量部程度とするのが望ましい。

【0039】

アミン系酸化防止剤としては、例えば、2, 2, 4-トリメチル-1, 2-ジヒドロキノリンの重合物、6-エトキシ-2, 2, 4-トリメチル-1, 2-ジヒドロキノリン、N-(1, 3-ジメチルブチル)-N'-フェニル-1, 4-フェニレンジアミン、N-イソプロピル-N'-フェニル-1, 4-フェニレンジアミンなどが挙げられる。

【0040】

本発明の熱硬化性樹脂組成物の製造方法としては、例えば、(A)成分と(B)成分を一軸もしくは二軸のスクリュウ押し機、パンバリーミキサー、ロール、各種ニーダー等で、90℃～150℃程度で溶融混練する方法などが挙げられる。

また、前記(C)成分を(A)成分および(B)成分とともに溶融混練することが好ましい。

【0041】

本発明の熱硬化性樹脂組成物には、さらに、(A)成分とは異なるエポキシ硬化剤、着色剤、無機フィラー、加工安定剤、耐候剤、熱安定剤、光安定剤、核剤、滑剤、離型剤、難燃剤、帯電防止剤等の添加剤を本発明の熱硬化性樹脂組成物に含有させてもよい。

ここで(A)成分とは異なるエポキシ硬化剤としては、例えば、フェノール樹脂、酸無水物などが挙げられ、その含有量としては、(A)、(B)及び(C)成分の合計100重量部に対し、通常、40重量部以下、好ましくは、10重量部以下である。

熱硬化性樹脂組成物をソルダーレジストに供する場合、プリント配線板の表面の導体回路をマスクするために、着色剤として、フタロシアニングリーン、カーボンブラックなどの色素、顔料等を通常、使用する。

【0042】

本発明の接着性フィルムは、かくして得られた熱硬化性樹脂組成物を押出成形してなるフィルムであり、その製造方法としては、例えば、T-ダイ付の押し機などにて本発明の熱硬化性樹脂組成物を溶融混練・成膜する方法などが挙げられる。この時、T-ダイとチルロール間の距離(エアギャップ)は、通常、約1

0 cm以下であり好ましくは約8 cm以下、特に好ましくは約6 cm以下である。エアギャップが10 cm以下であるとフィルム切れや、一般に「片肉」と呼ばれるフィルムの厚みがばらつく状態が抑制される傾向にあることから好ましい。

接着性フィルムを得るための溶融混練温度としては使用する樹脂の溶融温度以上で、120℃程度以下であることが好ましく、とりわけ、90℃～110℃程度の溶融混練温度が好適である。該溶融混練温度が120℃以下であると、得られる接着性フィルムの「フィッシュアイ」が低減される傾向にあることから、好ましい。

接着性フィルムの厚みとしては、通常、5 μm ～2 mm程度であり、好ましくは8 μm ～1 mmである。

【0043】

本発明の接着性フィルムは、取扱いや保管を容易にするために、熱硬化性樹脂組成物からなる層に支持基材を積層してなるフィルムであってもよい。支持基材としては、例えば、4-メチル-1-ペンテン共重合体からなるフィルム；酢酸セルロースからなるフィルム；熱硬化性樹脂組成物からなる層に接する面にシリコン系離型剤あるいはフッ素系離型剤が塗布されたポリエチレンテレフタレートフィルムなどが挙げられる。

【0044】

本発明の積層体は、接着性フィルムの熱硬化性樹脂組成物からなる層に被着体を積層し、熱硬化してなるものであり、接着性フィルムが支持基材を含まない場合の製造方法としては、1) 接着性フィルムに被着体を積層し、熱硬化する方法；2) 接着性フィルムに被着体を積層したのち、該被着体とは異なる被着体を積層し、熱硬化する方法などが挙げられ、接着性フィルムが支持基材を含む場合の製造方法としては、3) 接着性フィルムに被着体を積層し、熱硬化したのち、支持基材を剥離する方法；4) 接着性フィルムに被着体を積層し、支持基材を剥離したのち、熱硬化する方法；5) 接着性フィルムに被着体を積層し、支持基材を剥離したのち、該被着体とは異なる被着体を積層し、熱硬化する方法などが挙げられる。

【0045】

本発明の接着性フィルムについて、例えば、被着体と接着性フィルムとを積層したのち、熱硬化する場合、接着性フィルムの樹脂成分が流出して、被着体からはみ出す傾向を防止するために、被着体と接着性フィルムとを積層したのち、熱硬化する前に、接着性フィルムをさらに電子線で照射することが推奨される。

本発明で用いられる電子線とは、電圧によって加速された電子の束であり、50～300 kV 程度の電圧で加速させる低エネルギー型、300～5000 kV 程度の電圧で加速させる中エネルギー型、5000～10000 kV 程度の電圧で加速させる高エネルギー型に分類されるが、本発明は、通常、低エネルギー型の電子線を用いる。

電子加速器としては、例えば、リニアカソード型、モジュールカソード型、薄板カソード型、低エネルギー走査型などが挙げられる。

【0046】

電子線の照射方法としては、例えば、窒素などの不活性ガス雰囲気下にて、押出成形して得られたフィルムの支持基材で覆われていない片面のみに電子線を照射する方法；支持基材で覆われた面に電子線を照射する方法；支持基材を剥離して、片面又は両面に電子線を照射する方法；支持基材を剥離して、後述する被着体に予め積層したのち、電子線を照射する方法などが例示される。

所望の電子線量を1回で照射してもよいが、例えば、80 kGy 程度以上の電子線を照射する場合、電子線照射後の接着性フィルムの外観保持したり、電子線照射により接着性フィルムの架橋密度をより増加させるために、複数回、好ましくは2回、電子線を照射するのが好ましい。

【0047】

電子線の合計照射線量は、通常、10～300 kGy 程度、好ましくは、50～250 kGy 程度である。照射線量が10 kGy 以上であると、加熱接着時および熱硬化時にフィルムを圧延した際の被着体表面の隠蔽効果が向上する傾向があることから好ましく、300 kGy 以下の場合には、被着体の凹凸に、接着性フィルムが埋め込まれ、密着性が向上する傾向にあることから好ましい。

【0048】

本発明の積層体は、本発明の接着性フィルムと被着体とを積層したのち、熱硬化してなる積層体である。

積層体を製造する際の熱硬化条件としては、通常、 $140^{\circ}\text{C} \sim 300^{\circ}\text{C}$ 程度、好ましくは $160 \sim 200^{\circ}\text{C}$ 程度にて、約10分～3時間程度熱硬化する。熱硬化の温度が 140°C 以上であるとハンダ耐熱性を得るまでの熱硬化時間が短縮される傾向にあるので好ましく、また、 300°C 以下であると接着性フィルムの分解が抑制される傾向にあるので好ましい。

また、熱硬化する際に、加熱されプレス機を用いて、 $0 \sim 6 \text{ MPa}$ で加圧してもよい。

【0049】

積層体に用いられる被着体の材料としては、例えば、本発明の接着性フィルムと接着し得る材料である。具体的には、例えば、金、銀、銅、鉄、錫、鉛、アルミニウム、シリコンなどの金属、ガラス、セラミックスなどの無機材料；紙、布などのセルロース系高分子材料、メラミン系樹脂、アクリル・ウレタン系樹脂、ウレタン系樹脂、（メタ）アクリル系樹脂、スチレン・アクリロニトリル系共重合体、ポリカーボネート系樹脂、フェノール樹脂、アルキッド樹脂、エポキシ樹脂、シリコーン樹脂などの高分子材料等が挙げられる。

【0050】

被着体の材料として、異なる2種類以上の材料を混合、複合してもよい。また、積層体が発明の接着性フィルムを介して、異なる2つの被着体が接着してなるものである場合、2つの被着体を構成する材料は、同じ種類の材料でも異なる種類の材料のいずれでもよい。

被着体の性状としては特に限定されないが、例えば、フィルム状、シート状、板状、繊維状などが上げられる。

また、被着体には、必要に応じて、離型剤、メッキなどの被膜、本発明以外の樹脂組成物からなる塗料による塗膜、プラズマやレーザーなどによる表面改質、表面酸化、エッチングなどの表面処理等を実施してもよい。

被着体として、極性基含有合成高分子材料および金属の複合材料である集積回路、プリント配線板などの電子・電気部品等が好ましく用いられる。

【0051】

【実施例】

以下に実施例を示して、本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらによって限定されるものではない。

(A)、(B) および (C) 成分は以下を使用した。なお MFR (メルトフローレート) は J I S K 7 2 1 0 に準拠し、190℃、2160 g 荷重の条件下で測定した値を示した。

【0052】

< (A) 成分 >

A-1 : ピイ・ティ・アイ・ジャパン (株) 製「K-37Y」、

主成分 : 12-アミノドデカン酸

【0053】

< (B) 成分 >

B-1 : 住友化学工業 (株) 製 エチレン-グリシジルメタクリレート

共重合体、

グリシジルメタクリレート含有量 18.0 重量%、

(MFR = 350 g / 10 分)

【0054】

< (C) 成分 >

C-1 : β - (3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオン
酸ステアリルエステル

(フェノール系酸化防止剤、チバ・スペシャルティー・ケミカルズ製

Irganox 1076)

C-2 : トリス (2, 4-ジ-tert-ブチルフェニル) ホスファイト

(リン系酸化防止剤、チバ・スペシャルティー・ケミカルズ製

Irgafos 168)

C-3 : ペンタエリスリルテトラキス-3-ラウリルチオプロピオネート

(イオウ系酸化防止剤、住友化学製 Sumilizer TP-D)

【0055】

< 製造例 1 >

A-1 (1 部)、B-1 (100 部)、C-1 (0.1 部)、C-2 (0.1

部) および C-3 (0.05 部) をドライブレンドし、 $\Phi 30\text{ mm}$ の同方向二軸押出し機 ($L/D=42$) に供給し、 120°C の温度下、 180 rpm のスクリュウ回転数、 16 Kg/時間 の供給速度にて熔融混練し熱硬化性樹脂組成物を得た。続いて、(株) 東洋精機製ラボプラストミル $\Phi 20\text{ mm}$ 押出し機 T-ダイス付を用いて、押出し機シリンダー温度を 100°C 、T-ダイス温度を 90°C 、およびエアギャップは 2 cm に設定した。上記熱硬化性樹脂組成物を上記押出し機を用いて、約 $50\text{ }\mu\text{m}$ 厚みの接着性フィルムを作製した。得られた接着性フィルムは積層体の製造に供した。

【0056】

＜積層体の製造例＞

被着体としてプリント配線板 (松下電工製 両面銅張り積層板 R-1705) および銅箔を用い、上記の製造例 1 で得られた、厚さ約 $50\text{ }\mu\text{m}$ の接着性フィルムをプリント配線板、接着性フィルム、銅箔の順に積層し、 100°C 、 3 MPa 、10 分の条件で熱圧着したのち、 180°C 、 3 MPa 、60 分の条件で熱硬化させて、積層体を得た。積層体は、次に示すハンダ耐熱性試験に供した。

【0057】

＜ハンダ耐熱性試験＞

得られた積層体を、タバイエスペック製 SOLDERABILITY TESTER EST-11 を用い、 260°C のハンダ浴へ 10 秒間浸漬した。これを 1 サイクルとして 6 サイクル繰返し後、表面外観を目視観察したところ、銅箔の外観に異常 (剥離、膨れ) は認められず、ハンダ耐熱性に優れていることがわかった。

【0058】

＜剥離試験＞

上からアルミ箔、支持基材 ($50\text{ }\mu\text{m}$ 厚みのポリエチレンテレフタレートフィルム)、接着性フィルム、銅箔付基板の非配線パターンの面およびアルミ箔を順次積層し、ヒートシールテスター (テスター産業社製) にて、上部より 180°C 、 0.5 MPa の圧力で 60 分間保持し積層体の一部 (25 mm 幅) を接着した。得られた積層体のアルミ箔を剥がし、温度 23°C 、湿度 50% にて 1 時間静置

した。その後、積層体を10mm幅×100mm長さ（接着長さ25mm）に切り出し、温度23℃、湿度50%にて接着していない部分をつかみ、剥離速度50mm/秒、剥離角度90°でピール剥離試験を実施したところ、19.9N/mmの剥離強度を有することがわかった。

また、銅箔付基板に代え、FR4プリント配線板（松下電工（株）製 片面銅張り積層板 R-1705）を用いたところ、22.6N/mmの剥離強度を有することがわかった。

【0059】

<支持基材を含有する接着性フィルムの製造例>

エアギャップが4cm、φ40mmのT-ダイを備えた押出し機をシリンダー温度を100℃、T-ダイ温度を90℃に設定した。続いて、A-1（1部）、B-1（100部）、C-1（0.1部）、C-2（0.1部）およびC-3（0.05部）をドライブレンドし、Φ30mmの同方向二軸押出し機（L/D=42）に供給し、120℃の温度下、180rpmのスクリュウ回転数、16Kg/時間の供給速度にて熔融混練した熱硬化性樹脂組成物を、該押出し機にて熔融混練したのち、シリコン系離型剤が塗布されたポリエチレンテレフタレートフィルム（帝人デュポンフィルム製X-31）の離型剤が塗布された面に、該熱硬化性樹脂組成物を押出成形し、約15μm厚みの熱硬化性樹脂組成物から得られる層とポリエチレンテレフタレートフィルムとの二層からなる接着性フィルムを得た。

【0060】

<積層体の製造例>

支持基材を含有する接着性フィルムの製造例で得られた接着性フィルムの熱硬化性樹脂組成物から得られる層に、被着体としてプリント配線板（松下電工製 両面銅張り積層板 R-1705）を積層し、支持基材の上から100℃、3MPa、10分の条件で熱圧着したのち、180℃、3MPa、60分の条件で熱硬化させて、積層体を得た。続いて、得られた積層体を温度23℃、湿度50%にて1時間静置した。その後、積層体を10mm幅×100mm長さに切り出し、温度23℃、湿度50%にて支持基材をつかみ、剥離速度100mm/秒、剥離角度180°でピール

剥離試験を実施した。剥離強度 0.01 N/cm 以下で支持基材は剥離したが、
接着性フィルムは剥離しなかった。

【0061】

【発明の効果】

本発明の熱硬化性樹脂組成物は、保管安定性およびフィルム加工性に優れた、
ドライフィルム状の接着性フィルムを与える。接着性フィルムを被着体に接着し
て得られる積層体は、ハンダ耐熱性および接着性に優れる。

このような優れた特性を有する積層体は、例えば、半導体封止材料、太陽電池
やEL（エレクトロルミネセンス）ランプなどの電子部品封止材料、集積回路／
基板間のダイボンディングシートおよび基板間の層間絶縁材料として使用し得る
。また、接着性フィルムは基板をハンダから保護するソルダーレジスト、電子部
品の製造工程で保護シートなどに供することができる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 有機溶剤に溶解、塗工及び乾燥の工程を経由することがなくとも、直接、ドライフィルム状に成形し得る熱硬化性樹脂組成物を提供する。

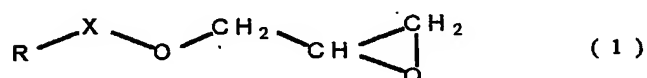
【解決手段】 下記（A）および（B）成分を含有することを特徴とする熱硬化性樹脂組成物。

（A）：アミノ酸

（B）：下記（b₁）と（b₂）とを重合して得られるエポキシ基含有エチレン系共重合体

（b₁）エチレン及び／又はプロピレン

（b₂）下記一般式（1）で表される単量体



（式中、Rは二重結合を有する炭素数2～18の炭化水素基を表し、該炭化水素基には、ハロゲン原子、水酸基、カルボキシル基が置換していてもよい。Xは単結合又はカルボニル基を表す。）

【選択図】 なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[000002093]

1. 変更年月日

1990年 8月28日

[変更理由]

新規登録

住 所

大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号

氏 名

住友化学工業株式会社